



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07238463 A**(43) Date of publication of application: **12 . 09 . 95**

(51) Int. Cl.

D04H 13/00
D01F 8/06
D06M 10/00
D21H 25/00
D21H 15/12
H01M 2/16
H01M 2/18
// D06M101:18

(21) Application number: **06028095**(22) Date of filing: **25 . 02 . 94**(71) Applicant: **MITSUBISHI PAPER MILLS LTD**(72) Inventor: **SHIGEMATSU TOSHIHIRO**
HYODO KENJI**(54) PRODUCTION OF NONWOVEN FABRIC FOR ALKALI BATTERY SEPARATOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method for producing nonwoven fabric for an alkaline battery separators especially excellent in liquid-absorbing property and liquid-keeping property of electrolyte regardless of low basis weight.

CONSTITUTION: The characteristics of this method for producing nonwoven fabric for alkaline battery separators comprises splitting a splitting conjugate fiber in an organic fiber consisting mainly of the

splitting conjugate fiber obtained by conjugating a polyolefin polymer and a ethylene vinyl alcohol copolymer or the splitting conjugate fiber and a polyolefin-based fiber in water by a macerating machine to afford a ultra-fine fiber, dispersing the ultra-fine fiber to give a dispersion and using the dispersion or a mixed liquid of this dispersion with water dispersion of the polyolefin-based fiber as slurry for paper making and forming this slurry into web by wet type nonwoven fabric making method and subjecting at least one face of the web to α -plasma discharge treatment.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-238463

(43)公開日 平成7年(1995)9月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 4 H 13/00

D 0 1 F 8/06

D 0 6 M 10/00

D 2 1 H 1/ 48

D 0 6 M 10/ 00

G

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平6-28095

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(22)出願日

平成6年(1994)2月25日

(72)発明者 重松 俊広

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54)【発明の名称】 アルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法

(57)【要約】

【目的】 低坪量でありながら、特に電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法を提供する。

【構成】 有機繊維の主成分が、ポリオレフィン重合体とエチレンビニルアルコール共重合体を接合した分割型複合繊維、又は該分割型複合繊維とポリオレフィン系繊維であり、該有機繊維内の該分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維とした分散液、或はこれと該ポリオレフィン系繊維の水分散液との混合液を抄紙用スラリーとし、湿式抄造法により該スラリーを用いて抄紙し、ウェブを形成した後、該ウェブの少なくとも片面にα-ラジマ放電処理を施すことを特徴とするアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機繊維の主成分が、ポリオレフィン重合体とエチレンジメチルアルコール共重合体を接合した分割型複合繊維、又は該分割型複合繊維とポリオレフィン系繊維であり、該有機繊維内の該分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維とした分散液、或はこれと該ポリオレフィン系繊維とを分散液との混合液を抄紙用スプレッドシート、湿式抄造法により該スプレッドシートを用いて抄紙し、ウェブを形成した後、該ウェブからシートを片面に真空ガラス放電処理を施すことを特徴とするアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ電池の正負両極間に介在させて両者の短絡を防止すると共に、電解液を十分に保持し、起電反応を円滑に進行させるために使用するアルカリ電池セパレータ用不織布において、低坪量でありながら、特に電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アルカリ電池は、充放電特性、過充電過放電特性に優れ、長寿命で繰り返し使用できるため、小型軽量化の著しいエレクトロニクス機器に広く使用されている。このようなアルカリ電池の特性は、そのアルカリ電池セパレータ用不織布の特性にも大きく依存している。

【0003】 そのため、従来から、電解液に濡れやすく、その保液量が大きく、しかも電解液を含んだ状態で電気抵抗が低い、ポリオレフィン系繊維不織布がアルカリ電池セパレータ用不織布として使用されている。又、比較的高温における耐久性の必要なアルカリ電池には、ポリオレフィン系繊維不織布がアルカリ電池セパレータ用不織布として使用されている。

【0004】 ところが、前記のポリオレフィン系繊維不織布からなるアルカリ電池セパレータ用不織布は、繰り返し使用により、ポリオレフィン系繊維から窒素酸化物が溶出し、アルカリ電池の寿命を縮めるという欠点がある。更に、ポリオレフィン系繊維不織布からなるアルカリ電池セパレータ用不織布は、ポリオレフィン系中に含まれている窒素の為に、酸化されたときに硝酸根を生じ、このため、自己放電がしばしば、電極の腐食を招くという問題がある。一方、ポリオレフィン系繊維不織布からなるアルカリ電池セパレータ用不織布は、疎水性であるため電解液に対して濡れにくく、その保液量が少ないという欠点がある。このアルカリ電池セパレータ用不織布に対しては、界面活性剤処理等が施されることがあるが、界面活性剤は耐電解液性に問題があり、又、マイクロ使用していると、ある期間を過ぎたところでその界面活性剤が遊離するおぼえに、電解液の吸液性及び保液性を十分に改善するに至って

いない。

【0005】 最近では、耐電解液性及び耐電気化学的酸化性と、電解液の濡れやすさ及びその保液量とを共に向上させることを目的として、エチレンジメチルアルコール系共重合成分を具備した有機繊維が用いられている。その代表例として、特開平3-257755号公報には、ポリオレフィン系重合体とエチレンジメチルアルコール共重合体とが分割型複合繊維を35%以上含有するアルカリ電池用セパレータが提案されている。この分割型複合繊維は、分割後に極細繊維を発生して、ウェブの比表面積が増大するために、この分割型複合繊維を使用したアルカリ電池用セパレータは、電解液の保液性が向上する可能性があるものの、製造時に、具体的には、湿式抄造法では湿紙乾燥時に、又は乾式法では熱カレンダー等の熱融着時に、分割後発生するエチレンジメチルアルコール系共重合体繊維が融けて膜を作るため或は分割後にポリオレフィン系重合体繊維も発生するために、電解液の吸液性が大きく損なわれる。その結果、これらの分割型複合繊維のみからなるアルカリ電池用セパレータでは、界面活性剤の含浸等を施さなければ、電解液への親和性がなく、電解液の吸液性及びその保液量が十分になる欠点がある。

【0006】 一方、ポリオレフィン系繊維不織布から成るアルカリ電池セパレータ用不織布の電解液親和性を向上させる方法としては、従来から真空ガラス放電処理が行われてきている。この真空ガラス放電処理は、真空（ $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-7}$ Torr程度）が保持される反応器内にガラスで発生電極を配置し、この反応器内にはバリウムやアルゴン等の不活性ガスを供給すると共に電極に、例えば、1.3、5.6MHzの高周波を給電することにより反応器内にコロナ放電を発生させ、その際高真空中に微量に発生するアルゴンイオンを利用する。そのため、この真空ガラス放電処理を連続的に実施するには、アルカリ電池セパレータ用不織布の供給装置、巻き取り装置等の一連の付帯設備もガラス反応装置と共に高真空中に置くことが必要であり、設備及び処理コストが膨大に高くなる欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ポリオレフィン系重合体とエチレンジメチルアルコール共重合体とが接合した分割型複合繊維から成るアルカリ電池セパレータ用不織布のままで、十分な電解液の吸液性及び保液性を持たせることができず、これを使用したアルカリ電池は、最近のエレクトロニクス機器用に必要の高容量、長寿命、高信頼性等の高度の特性を達成することができないという問題がある。

【0008】 本発明の目的は、前記の問題点を解決し、低坪量でありながら、特に電解液の吸液性及び保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の目的を達成するために鋭意研究した結果、アルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法を発明するに至った。即ち、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法は、有機繊維の主成分が、ポリオレフィン重合体とエチレンジニルアルコール共重合体を接合した分割型複合繊維、又は該分割型複合繊維とポリオレフィン系繊維であり、該有機繊維内の該分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維とした分散液、或はこれを該ポリオレフィン系繊維より水分散液との混合液を抄紙用スラリーとし、湿式抄造法により該スラリーを用いて抄紙し、ウェブを形成して後、該ウェブの少なくとも片面にα-ナフタレン放電処理を施すことを特徴とする。

【0010】以上、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法について、詳細な説明を行う。まず、本発明で用いる各有機繊維の説明を行う。

【0011】本発明における分割型複合繊維とは、ポリオレフィン重合体とエチレンジニルアルコール共重合体とが接合された複合繊維である。分割型複合繊維を形成するエチレンジニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体をケミカル化して得ることから、保液性の点からは、MFR（マルトフローレイト、JIS-K7210、温度210℃にて測定）20～100のエチレンを20～45重量%含有するものが好ましい。また、紡糸性の点からは、ケミカル化度98%以上であることが好ましい。又、分割型複合繊維を形成するポリオレフィン重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、特にMFR10～100のポリオレフィンが好ましい。

【0012】分割型複合繊維は、その断面において、エチレンジニルアルコール共重合体とポリオレフィン重合体のうちの一方の成分が、他方の成分の間に介在して少なくとも2個以上に分割されて、各々が繊維断面の構成単位となっており、隣接している各構成単位の一部が繊維表面に露出している。ポリオレフィン重合体とエチレンジニルアルコール共重合体の両成分の混合比率は、目的に応じて変えることができ、保液性の大きい不織布を欲するときはエチレンジニルアルコール共重合体成分の比率を高め、逆に耐久性をより良くするにはポリオレフィン重合体成分の比率を大きくすると良い。両成分の割合には特に限定を要するものではないが、紡糸工程における紡糸作業性や電解液に対する親和性を考慮すると、ポリオレフィン重合体とエチレンジニルアルコール共重合体の両成分の混合比率は、3.5：6.5～6.5：3.5程度が好ましい。

【0013】本発明でのポリオレフィン系繊維とは、ポリオレフィン系重合体を主成分としエチレンジニルアルコール共重合体を副成分とした芯鞘型複合繊維、或いはポリオレフィン系重合体とエチレンジニルアルコール共

重合体を並列に並べた並列型複合繊維、ポリオレフィン系重合体を島成分としエチレンジニルアルコール共重合体を海成分とした海島型複合繊維、ポリプロピレン繊維とポリエチレン繊維である。

【0014】ここで、芯鞘型複合繊維、並列型複合繊維、海島型複合繊維を形成するエチレンジニルアルコール共重合体は、分割型複合繊維と同様の物であることが好ましい。又、芯鞘型複合繊維、並列型複合繊維、海島型複合繊維を形成するポリオレフィン系重合体も同様に、分割型複合繊維と同様の物であることが好ましい。

【0015】本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布を製造した際には、電解液の吸液性や保液性の点から、分割型複合繊維と前記のポリオレフィン系繊維の配合比率は、それぞれ80～100重量%と20～80重量%にして製造することが好ましい。

【0016】本発明で用いる有機繊維の繊維径は、ウェブを形成した際の厚量と厚さと保液性の関係から、分割型複合繊維の分割後の繊維径が1～8μm、その他の複合繊維、或いはポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系繊維の繊維径が20μm以下のものを使用することが好ましい。

【0017】さらに、本発明で用いる有機繊維の繊維長は、分散性及びアルカリ電池セパレータ用不織布の強度の点から、3～20mmのものが好ましい。繊維長が20mmより長いと、水中での分散工程が難しく、分散剤を選択し、適量使用する必要があるばかりか、一度分散した後、再度凝集して、よれ、ちづれ、たま等が発生し易くなるという問題が生じてくる。又、分散濃度を低くしなければならぬ生産性が考る。一方、繊維長が3mmより短いと、分散工程は容易であるが、強度が大きく、剛度の強いアルカリ電池セパレータ用不織布を得ることは困難である。

【0018】次に、本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法について述べる。本発明のアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法は、有機繊維内の分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維とした分散液、或はこれを該ポリオレフィン系繊維の水分散液との混合液を抄紙用スラリーとし、湿式抄造法により該スラリーを用いて抄紙し、ウェブを形成して後、該ウェブの少なくとも片面にα-ナフタレン放電処理を施すこととなるものである。

【0019】アルカリ電池セパレータ用不織布のウェブは、前記の各有機繊維を使用して、湿式抄造法、カレンダー法、クロフレイヤ法、ラシタムウエブ法などの公知の方法によって製造することができる。

【0020】しかし、カレンダー法、クロフレイヤ法、ラシタムウエブ法は、繊維長が長い繊維を用いることができるが、均一なウェブ化が困難で、地合が悪く、透過光で観察すると、斑点模様が見られる。このため、短絡を防ぐためには、高圧量が必要に不足するという問

【0025】a: プラズマ放電処理に用いられる気体組

【0029】 尚ほ、ウェッジ型放電処理を施したアルカリ電池セパレータ用不織布は、一般的にカレンダー処理が施される。カレンダー処理を施す理由は、ウェッジ型アルカリ電池セパレータ用不織布として使用する際、①厚さ調整、②ウェッジ表面の平滑化、③剛性の出現、という3つの点を持たせるためである。カレンダー処理を行っていないウェッジは、アルカリ電池セパレータ用不織

布として使用するには、厚さが厚く、柔らかく、ふかふかしているため、電池組立作業性が著しく悪くなる。なお、ウェブをカーボン処理する前に、α-ナフソ系の界面活性剤等の濡れ剤で湿布或いは含浸処理することが好ましい。又、コピーレス機器用のアルカリ電池セパレータ用不織布として好適に使用しうるのは、アルカリ電池セパレータ用不織布の厚みは、マイクロメータで測定して130μm以下にするのが望ましい。

【0030】更なる改良方法としては、湿式抄造法によりウェブを製造後、水流交絡処理を施しても良い。水流交絡処理を施した場合、アルカリ電池セパレータ用不織布の強度及び伸びが非常に大きくなる利点がある。水流交絡処理を施す方法としては、ウェブを多孔質の支持体上に積載し、ウェブ上方から高圧柱状水流を噴射し、高圧柱状水流とウェブを相対的に移動させ、分割型複合繊維、或いはポリオレフィン系有機繊維を3次元的に交絡させる方法がある。ウェブと高圧柱状水流を相対的に移動させる方法としては、コルサワ式的支持体、或はドラム式的支持体を回転運動させる方法が簡便である。このとき支持体の搬送速度は、ウェブに与える印加エネルギーにより決定されるが、1～100m²/min以下の速度で用いることができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。なお、実施例中における、部、%はすべて重量によるものである。

【0032】実施例1

MFRが4.0の結晶性ポリプロピレンとエチレン含有量が3.8モル%、MFRが4.0で、ケン化度99.6%のエチレンビニルアルコール共重合体とから成り、結晶性ポリプロピレン成分とエチレンビニルアルコール共重合体成分の容積比率が50:50である繊維径2サニール、繊維分割後0.2サニール(3.9μm)、繊維長1.0mmの分割型複合繊維100部を高速ミキサーを用いて水中で分割し、極細繊維を発生させて分散してから湿式抄造法により丸網抄紙機で、坪量41.9g/m²、幅50.0cmのウェブを作製した。次に、この様にして得られたウェブの両面にα-ナフソ放電処理を施した。α-ナフソ放電処理は、ナフソ反応装置内の上下電極板に厚み0.8mmのニッケル・D5S1を極板よりやや大きく切ったシリコンガラスで貼着し、ガス流入口からナフソ反応装置内にヘリウムガス70容量%、アルゴンガス20容量%、酸素10容量%の混合ガス(但し、ヘリウムとアルゴンと酸素の合計が100容量%となる)を流入させて、ナフソ反応装置内の空気が完全に混合ガスと置換した時に、周波数3KHz、電圧4000V、電流25mA、出力電力100Wの高周波電圧を20秒間照射させた。最後に、常温でカーボン処理を行って、直径6.3mmのマイクロメータで測定し

て厚さを122μmとし、アルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0033】実施例2

α-ナフソ放電処理をウェブの片面に40秒間行った以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0034】実施例3

α-ナフソ放電処理条件を周波数5KHz、電圧2500V、電流20mA、出力電力50Wにして20秒間照射させた以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0035】実施例4

α-ナフソ放電処理において、反応容器内に導入する混合ガスをヘリウムガス65容量%、アルゴンガス20容量%、二酸化炭素15容量%(但し、ヘリウムとアルゴンと二酸化炭素の合計が100容量%となる)とした以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0036】実施例5

実施例1と同様の方法でウェブを作製し、α-ナフソ放電処理をする前に、このウェブを100メッシュのステンレスワイヤーである多孔質支持体上に搬送し、高圧柱状水流により水流交絡処理を行った以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。水流交絡処理は、ノズルヘッドを2ヘッド用いて行い、第1及び第2ヘッドの水圧は、それぞれ100kg/cm²で、搬送速度は10m²/分である。水流交絡処理は、まず片面に行い、次に同じ条件で裏面を行った。

【0037】実施例6

有機繊維の配合比率について、実施例1で利用した分割型複合繊維を90部、ポリプロピレン重合体を芯成分とし、エチレン含有量が3.8モル%、MFRが4.0で、ケン化度99.6%のエチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とした繊維径2サニール(17.5μm)、繊維長1.0mmの芯鞘型複合繊維(芯鞘の容積比率50:50)を10部にし、分割型複合繊維を水中で高速ミキサーを用いて分割し極細繊維を発生させてから分散した分散液と芯鞘型複合繊維の水分散液を混合して抄紙用スラリーとした以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0038】実施例7

有機繊維の配合比率について、実施例1で利用した分割型複合繊維を80部、繊維径0.5サニール(8.8μm)、繊維長1.0mmのポリプロピレン繊維を20部にした以外は、実施例3と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0039】実施例8

有機繊維の配合比率について、実施例1で利用した分割型複合繊維を75部、繊維径0.5(8.8μm)ポリエーテル、繊維長1.0mmのポリプロピレン繊維を25部に

した以外は、実施例3と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0040】実施例9

α -ブラスマ放電処理直後にサイマグレスでフッ素系の界面活性剤を0.15 g/m含浸させて、熱風乾燥機で乾燥させる界面活性剤処理を行った以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0041】比較例1

実施例1の分割型複合繊維を用い、高速ミキサーの代わりにアブレータを用いて、分割型複合繊維をあまり分割させないように緩やかな撹拌のもとで分散させ（SEM写真での観察から、分割程度は約3分の1であった）、ウェブを作製した以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0042】比較例2

実施例1で α -ブラスマ放電処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0043】比較例3

実施例1で α -ブラスマ放電処理を行わず、カレンダー処理をする前に、サイマグレスでフッ素系の界面活性剤を0.15 g/m含浸させて、熱風乾燥機で乾燥させる界面活性剤処理を行った以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0044】比較例4

繊維径0.5 μ m（8.8 μ m）、繊維長10mmのポリプロピレン繊維を95部、繊維1 μ m、繊維長3mmの熱水可溶性ポリビニルアルコール繊維（VPW103クラレ社製）を5部にした以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。

【0045】比較例5

α -ブラスマ放電処理の代わりに、従来の真空ブラスマ放電処理を行った以外は、実施例1と同様の方法でアルカリ電池セパレータ用不織布を得た。真空ブラスマ放電処理としては、アルコン雰囲気にしてその真空度を1.0 Torrに保ち、周波数13.56 MHzのマイクロ波を実施例1で得られたウェブの両面にそれぞれ1分間照射した。

【0046】比較例6

現行品の東燃化学社製サイロ干式不織布（溶融紡糸タイプ）をアルカリ電池セパレータ用不織布とした。

【0047】実施例1～9及び比較例1～6で作製したアルカリ電池セパレータ用不織布について、上記の評価方法によって評価し、その性能評価結果を実施例については表1に、比較例については表2に示した。

【0048】評価方法：

「厚さ」厚さの評価としては、マイクロメーターを用いて、10枚の試料それぞれ異なる6箇所厚さ（ μ m）を測定し、その平均値を示した。

【0049】「縦引張強度」電極板に巻き付ける際に、流れ方向に引っ張りながら巻き付けるので、アルカリ電池セパレータ用不織布の強度の評価としては、縦（流れ方向）の引張強度（kg/cm幅）を測定した。引張強度はJIS-P8113に準じ、アルカリ電池セパレータ用不織布を幅2cm、長さ20cmに所裁し、テンシロン測定機（タチエーテック社製、HIM-100）を用いて、アルメタル10kgで破断時の荷重を10回測定し、その平均値を示した。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布における縦引張強度の実用レベルは、2.30 kg/cm幅以上とした。

【0050】「縦破断伸度」電極板に巻き付ける際に、アルカリ電池セパレータ用不織布は流れ方向に引っ張られると共に、電極板に圧縮された状態になるが、アルカリ電池セパレータ用不織布にある程度の伸びがなければ、穴が開き易くなり、短絡の原因となる。そこで、短絡が起きない程度の伸びがあるかどうかの評価をするために、流れ方向の破断伸度を測定した。破断伸度は、JIS-P8113に準じ、前記した引張強度試験で、試験片が破断するまでに示した最大引張率を各々10回測定し、その平均値を百分率で表し、破断伸度とした。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布における縦破断伸度の実用レベルは8.7%以上とした。

【0051】「吸液性」電解液の初期吸液性の評価としては、電解液の吸液速度（1分当りの吸い上げ高さmm）を測定した。電解液の吸液速度は、各試料の流れ方向から1.5cm×1.8cmの試験片を3枚採取し、40±5℃のもとに予備乾燥を行い、公定水分率以下にした後、試料を標準温度湿度の試験室に放置し、その後試料を1時間以上の間隔で計量し、その前後の質量差が後の質量の0.1%以内になった状態（この状態を水分平衡状態という）にし、次に、試験片を20±2℃における比重1.3（20℃）の苛性カリ（KOH）溶液を入れた水槽上に所定高さの水平棒を設置し、各試料をこの水平棒にその下端を揃えて置いて止めて各試料を垂れ下げ、水平棒を降下して各試験片の下端が5mmだけ液中に漬かった状態となし、1分後に毛細管現象によりKOH溶液が上昇した高さを測定した。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布における吸液速度の実用レベルは、2mm/min以上である。

【0052】「初期保液性」電解液の保液性の評価としては、水の保持量（g/m）を測定した。水の保持量は、各試料から1.0cm×1.0cmの大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となつたときの重量W（g）を測定し、次に、20±1℃の蒸留水中に試験片を広げて浸漬し、1分間放置したのを蒸留水中から取り出し、直ちに濾紙（ワタニ、カークNo.26）で拭き、軽く押さえて表面の水を吸い取り、次に、その試験片の重量W₁（g）を測定して、試片枚数により算出した。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布における初期保液

11

性の実用レベルは、 9.5 g/m^2 以上である

【0053】

【数1】水の保持量 (g/m^2) = $[(W_1 - W) / (0.1 \times 0.1)]$

【0054】「末期保液性」充放電に伴う電極の膨潤により、アルカリ電池セパレータ用不織布には大きな圧力が掛かるため、アルカリ電池セパレータ用不織布中の電解液は、正極側又は負極側に次第に移行して行く。この場合のアルカリ電池セパレータ用不織布の持つ電解液の保液性の評価として、加圧後の水の保持量 (g/m^2) を測定した。加圧後の水の保持量は、各試料から $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ の大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となしたときの重量 $W \text{ (g)}$ を測定し、次に、 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ の蒸留水中に試験片を広げて浸漬し、1分間放置したのも蒸留水中から取り出し、直ちに濾紙 (オートハンテック No. 26) で拭き、線圧 5.0 kg/cm^2 のロールプレスに通し、その試験片の重量 $W_1 \text{ (g)}$ を測定して、次の数2により算出した。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布における末期保液性の実用レベルは、 1.7 g/m^2 以上である。アルカリ電池セパレータ用不織布における末期保液性が 1.7 g/m^2 より低い場合、充放電による電極の膨潤により、アルカリ電池セパレータ用不織布内から電解液が、電極側に次第に移行して漸次*

12

* 枯渇するため、電池の内部抵抗が増大し、又、内部圧力が上昇するため、電池の放電特性が低下する

【0055】

【数2】加圧後の水の保持量 (g/m^2) = $[(W_1 - W) / (0.1 \times 0.1)]$

【0056】「耐アルカリ性」アルカリ電池セパレータ用不織布の耐アルカリ性の評価としては、アルカリ処理後の減量率 (%) を測定した。アルカリ処理後の減量率は、各試料から $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ の大きさの試験片を3枚採取し、水分平衡状態となしたときの重量 $W \text{ (mg)}$ を測定したのち、電解液に相当する 3.0% 濃度の KOH 溶液に浸漬して、 $80 \pm 2^\circ\text{C}$ の雰囲気中で7日間保存する。その後取り出した試料を中和点に達するまで水洗乾燥し、再び水分平衡状態となした時の重量 $W_1 \text{ (mg)}$ を測定し、次の数3によりアルカリ処理後の減量率 (%) を求めた。なお、アルカリ電池セパレータ用不織布におけるアルカリ処理後の減量率の実用レベルは、 1.2% 以下である。

【0057】

【数3】アルカリ処理後の減量率 (%) = $[(W - W_1) / W] \times 100$

【0058】

【表1】

例	実 施 例								
性能	1	2	3	4	5	6	7	8	9
坪量	41.9	40.6	41.2	41.6	41.0	41.4	42.6	41.4	41.6
厚さ	122	121	122	122	121	122	123	121	122
縦引張強度	3.85	3.65	3.73	3.75	5.38	4.25	3.21	2.82	2.64
縦破断伸度	9.8	9.2	9.4	9.6	28.7	10.3	9.1	8.7	9.5
吸液性	39	32	28	41	34	29	28	24	46
初期保液性	108	101	98	112	112	110	104	93	119
末期保液性	23	20	20	23	26	19	20	16	23
耐加圧性	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4

【0059】

【表2】

例	比 較 例					
性能	1	2	3	4	5	6
坪量	41.2	42.2	41.4	41.1	41.2	63.1
厚さ	121	121	122	128	122	130
縦引張強度	2.63	3.92	2.61	2.42	3.68	2.30
縦破断伸度	8.6	10.1	9.3	10.1	9.6	8.7
吸液性	28	1	26	10	15	2
初期保液性	93	—	105	75	90	103
末期保液性	12	—	14	9	19	19
耐加圧性	0.4	0.3	0.4	0.2	0.4	1.5

【0060】表1の各実施例に示したように極細繊維を発生する分割型複合繊維を多く配合し、ウェブの少な

とも片面にα-ガラスを放電処理を施したアルカリ電池セパレータ用不織布は、表2の比較例6に示した現行品

であるナイロン製乾式不織布と比較して、坪量が約20g/m²程度ないことも関係し、アルカリ電池セパレータ用不織布の電解液の吸液性及び保液性に優れ、特に吸液性が非常に優れている。さらに、湿式抄造法で抄紙しているが、地合が均一であり、耐アルカリ性にも優れている。

【0061】実施例5は、実施例1のアルカリ電池セパレータ用不織布に水流交絡処理を施した場合であるが、水流交絡処理により流れ方向の引張強度が非常に強くなり、又、破断伸度も大きくなる。さらに、水流交絡処理を施し、有機繊維を3の元的に交絡させることで、アルカリ電池セパレータ用不織布の保液性が向上する。

【0062】実施例1と実施例7～8のアルカリ電池セパレータ用不織布は、ポリオレフィン系繊維の配合比率を0～25重量%の範囲で変えた場合であるが、分割型複合繊維の分割後繊維径より大きいポリオレフィン系繊維の配合比率を多くするに連れて、アルカリ処理後の減量率が低下するものの、ポリオレフィン系繊維はエチレンビニルアルコール共重合体繊維に比べ、α-ナフタレン放電処理により電解液への親和性を向上しているため、ポリオレフィン系繊維の配合比率を多くするに連れて、電解液の吸液性及び保液性は低下する。

【0063】実施例9のアルカリ電池セパレータ用不織布は、実施例1のアルカリ電池セパレータ用不織布に界面活性剤を含浸させたものであるが、界面活性剤を少量含浸することにより、電解液の吸液性をさらに向上させることができる。

【0064】比較例1のアルカリ電池セパレータ用不織布は、実施例1の製造方法と比較して、分割型複合繊維の分割程度を約3分の1にした場合であるが、分割させた実施例1と比較すると、電解液の吸液性及び保液性が非常に劣る。この場合と同様に、カーテン法により分割型複合繊維のウェブを作製し、水流交絡法により分割処理及び絡合処理した場合を想定すると、繊維長が長いため、分割型複合繊維が完全には分割せず、電解液の吸液性及び保液性が劣ると考えられる。又、分割型複合繊維を完全に分割させるためには、ウェブ上方から非常に強い高圧柱状水流を噴射しなければならず、その場合、ウェブの破損が起きたり、低坪量の場合には、空隙径の制御ができない程度に穴が開くようになると考えられる。そのため、乾式法では、低坪量で、しかも、電解液の吸液性及び保液性が非常に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布は製造しにくいと考えられる。

【0065】比較例2のアルカリ電池セパレータ用不織布は、実施例1の製造方法と比較して、α-ナフタレン放電処理を施していない場合であるが、湿式抄造時にウェブの乾燥で、エチレンビニルアルコール共重合体繊維が融け膜を付けたために、エチレンビニルアルコール共重合体成分を持つ電解液の吸液性及び保液性が損なわれて、その結果、前記の評価方法では保液性が評価できないほど

ど、電解液の吸液性及び保液性が非常に劣っており、分割型複合繊維を湿式抄造した場合にはアルカリ電池セパレータ用不織布として使用できないことが判る。

【0066】比較例3のアルカリ電池セパレータ用不織布は、実施例1の製造方法と比較して、α-ナフタレン放電処理を行う代わりに、ウェブに界面活性剤を含浸して、電解液への親和性を付与した場合であるが、界面活性剤を含浸した場合、初期での電解液の吸液性は良いものの、ある期間経過すると、界面活性剤が遊離して問題があることと、実施例1と比較すると電解液の保液性に劣り、やはりアルカリ電池セパレータ用不織布として使用できないことが判る。

【0067】比較例4のアルカリ電池セパレータ用不織布は、ポリオレフィン繊維だけから成る不織布にα-ナフタレン放電処理を施した場合であるが、ポリオレフィン繊維単独であるため、耐アルカリ性には優れるものの、α-ナフタレン放電処理により電解液への親和性を向上させ難く、電解液の吸液性及び保液性が非常に悪い結果となった。従って、アルカリ電池セパレータ用不織布として使用できない。

【0068】比較例5のアルカリ電池セパレータ用不織布は、α-ナフタレン放電処理の代わりに従来の真空ナフタレン放電処理を実施例1のウェブに施した場合であるが、α-ナフタレン放電処理と比較すると、処理中のウェブ表面温度が非常に高くなるため、処理後のアルカリ電池セパレータ用不織布は、焦げ臭くなった。又、電解液への親和性向上効果も、α-ナフタレン放電処理よりも劣るため、電解液の吸液性及び保液性も実施例1と比較して悪い結果となった。

【0069】比較例1～5の結果より、アルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法は、有機繊維の主成分がポリオレフィン系重合体とエチレンビニルアルコール共重合体を接合した分割型複合繊維、又は該分割型複合繊維とポリオレフィン系繊維であり、該有機繊維内の該分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維とした分散液、或いはこれと該ポリオレフィン系繊維の水分散液との混合液を抄紙用スラリーとし、湿式抄造法により該スラリーを用いて抄紙し、ウェブを形成した後、該ウェブの少なくとも片面にα-ナフタレン放電処理を施す工程が抜けてもアルカリ電池セパレータ用不織布として使用することからできる。

【0070】

【発明の効果】本発明の製造方法で製造したアルカリ電池セパレータ用不織布は、有機繊維の主成分がポリオレフィン系重合体とエチレンビニルアルコール共重合体を接合した分割型複合繊維、又は該分割型複合繊維とポリオレフィン系繊維であり、該有機繊維の内、該分割型複合繊維を離解機により水中で分割して極細繊維を発生させた後ウェブとし、さらに、α-ナフタレン放電処理を施しているため、耐アルカリ性が高く、又、低坪量であった

がら、地合が良く、電解液の吸液性と保液性も優れている

【0071】その結果、本発明により、低坪量でありながら、特に電解液の吸液性と保液性に優れたアルカリ電池セパレータ用不織布の製造方法を提供することが可能*

*になり、本発明の製造方法で製造したアルカリ電池セパレータ用不織布は、高容量、長寿命、高信頼性等の高度な特性が必要なコードレス機器用として好適に使用することができる

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

D 2 1 H 25/00

15/12

H 0 1 M 2/16

P

2/18

Z

// D 0 6 M 101:18

D 2 1 H 5/20

B

F